

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
31. Januar 2002 (31.01.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/08354 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C09K 5/20, C23K 11/14, C23F 11/16
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/08108
- (22) Internationales Anmeldedatum:
13. Juli 2001 (13.07.2001)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
100 36 031.9 24. Juli 2000 (24.07.2000) DE
- (71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): WENDEROTH, Bernd [DE/DE]; Sulzbacher Str. 13, 69488 Birkenau (DE). SCHÄKER, Karlheinz [DE/DE]; Hainstr. 11, 67435 Neustadt (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: AMIDE-BASED ANTIFREEZE CONCENTRATES AND COOLANT COMPOSITIONS CONTAINING THE SAME FOR PROTECTING MAGNESIUM AND MAGNESIUM ALLOYS

(54) Bezeichnung: GEFRIESCHUTZMITTELKONZENTRATE AUF BASIS VON AMIDEN UND DIESE UMFASSENDE KÜHLMITTELZUSAMMENSETZUNGEN ZUM SCHUTZ VON MAGNESIUM UND MAGNESIUMLEGIERUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to antifreeze concentrates which are based on alkylene glycols or derivatives thereof or on glycerin, containing 0.05 to 10 wt. % of one or more carboxylic acid amides and/or sulfonic acid amides in relation to the total quantity of concentrate.

(57) Zusammenfassung: Gefrierschutzmittelkonzentrate auf Basis von Alkylenglykolen oder deren Derivaten oder von Glycerin, enthaltend 0,05 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Konzentrates, eins oder mehrerer Carbonsäureamide und/oder Sulfonsäureamide.

WO 02/08354 A1

Gefrierschutzmittelkonzentrate auf Basis von Amiden und diese umfassende Kühlmittelzusammensetzungen zum Schutz von Magnesium und Magnesiumlegierungen

5

Beschreibung

- Die vorliegende Erfindung betrifft neue Gefrierschutzmittelkonzentrate auf Basis von Carbonsäureamiden oder Sulfonsäureamiden.
- 10 Weiterhin betrifft die Erfindung gebrauchsfertige wässrige Kühlmittelzusammensetzungen, welche die genannten Gefrierschutzmittelkonzentrate umfassen. Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung dieser Gefrierschutzmittelkonzentrate zur Herstellung von wässrigen Kühlmittelzusammensetzungen für Magnesium und/oder
- 15 Aluminium enthaltende Verbrennungsmotoren.

Gefrierschutzmittelkonzentrate für die Kühlkreisläufe von Verbrennungsmotoren, beispielsweise in Automobilen, enthalten meist Alkylenglykole, vor allem Ethylen glykol oder Propylen glykol, als

20 Hauptkomponente. Zur Verwendung im Kühl system werden sie mit Wasser verdünnt und sollen neben Frostschutz auch für eine gute Wärmeabfuhr sorgen. Alkylenglykol/Wasser-Mischungen sind allerdings bei den Betriebstemperaturen von Verbrennungsmotoren sehr korrosiv. Deswegen müssen die verschiedenen Metalle und deren Legierungen, die im Kühl system vorkommen, ausreichend vor den verschiedensten Korrosionsarten, z. B. Lochfraßkorrosion, Spaltkorrosion, Erosion oder Kavitation, geschützt werden.

Zur Verwendung als Korrosionsinhibitoren in derartigen Kühl systemen für eine Vielfalt unterschiedlicher Metalle wie Stahl, Gußeisen, Kupfer, Messing, Aluminium und deren Legierungen sowie Lötmetalle wie beispielsweise Lötzinn sind im Stand der Technik bereits eine Vielzahl chemischer Individuen bekannt. Die daraus resultierenden Kühlerschutzmittel erfüllen bei Ihrer Verwendung zur

30 Kühlung der heute überwiegend von der Kfz-Industrie eingesetzten Motoren aus Grauguß oder Gußaluminium-Legierungen die in sie gestellten Erwartungen bezüglich Korrosionsschutz.

Im Automobilbau wird derzeit versucht, durch Gewichtsreduzierung

40 bei Kraftfahrzeugen den Treibstoffverbrauch abzusenken. So versucht man zum Beispiel, das Gewicht von Motoren dadurch zu verringern, daß man sie teilweise oder vollständig aus Magnesium oder Magnesiumlegierungen konstruiert.

Versuche haben jedoch gezeigt, daß wegen der erhöhten chemischen Reaktivität von Magnesium die heute auf dem Markt befindlichen Kühlerschutzmittel nahezu keinen Korrosionsschutz für dieses Metall und dessen Legierungen bieten.

5

Trotzdem existieren bisher nur wenige Patentpublikationen, die Lösungen für diese Problematik anbieten.

Bereits 1931 wird im DRP 569 771 (1) eine Kühlflüssigkeit für aus 10 Magnesiumlegierungen bestehende Teile von Brennkraftmaschinen, bestehend in einem mehrwertigen Alkohol mit einem Gehalt an geringen Mengen eines Alkalifluorids, gegebenenfalls in Anwesenheit von Wasser, beschrieben.

15 Im gleichen Jahr wird im DRP 579 185 (2) die Verwendung von Alkalisulfiden für den gleichen Einsatzzweck beschrieben.

Der Einsatz von Fluoriden oder Sulfiden ist jedoch heute wegen 20 der toxikologischen Bedenklichkeit dieser Substanzklassen nicht mehr erwünscht.

WO 95/07323 (3) beschreibt wasserfreie Kühlerschutzmittel auf Basis von Monopropylenglykol, enthaltend Molybdat, Nitrat und ein Azolderivat wie Tolutriazol zum Korrosionsschutz verschiedener 25 Metalle, darunter auch Magnesium und Magnesiumlegierungen. Wasserfreie Kühlerschutzmittel sind jedoch wegen ihrer schlechten Wärmeleitfähigkeit nicht praxisrelevant.

EP 229 440 B1 (4) beschreibt Kühlmittelkonzentrate, die auch Korrosionsschutz-Eigenschaften für Magnesium aufweisen sollen, enthaltend aliphatische Monocarbonsäuresalze, aliphatische Dicarbon-säuresalze und ein Kohlenwasserstofftriazol sowie gegebenenfalls zusätzlich ein Alkalimetallborat, -silikat, -benzoat, -nitrat, -nitrit, -molybdat und/oder ein Kohlenwasserstoffcarbazol. Konkrete Korrosionstestergebnisse werden jedoch für Magnesium nicht beschrieben.

EP 251 480 B1 (5) beschreibt Kühlmittelkonzentrate, enthaltend Alkylbenzoësäuresalze, aliphatische Monocarbonsäuresalze und ein 40 Triazol sowie gegebenenfalls weitere Komponenten, die nicht nur bei den bisher üblichen im Motorenbau verwendeten Metallen, sondern auch bei Magnesium zu einem verbesserten Korrosionsschutz führen sollen. Konkrete Korrosionstestergebnisse werden jedoch für Magnesium auch hier nicht aufgeführt.

3

Als Verbesserung gegenüber (5) beschreibt WO 00/22189 (6) Kühlflüssigkeiten, welche eine Kombination von Carbonsäuresalzen mit Fluorid und/oder Fluorcarbonsäuresalzen enthalten. Nachteilig ist jedoch hier insbesondere die Verwendung der toxikologisch bedenklichen Fluorwasserstoffsäure für die Herstellung dieser Mittel.

WO 99/19418 (7) beschreibt eine Kühlflüssigkeit auf Basis mehrwertiger Alkohole für Bauteile aus Magnesium, bestehend aus einer Kombination aus verzweigten aliphatischen Carbonsäuresalzen und 10 Alkanolaminphosphaten sowie Tolutriazol/Benzotriazol, der gegebenenfalls weitere Additive wie aliphatische oder aromatische Mono- und/oder Dicarbonsäuresalze, Mercaptobenzthiazol oder Carboxymethylcellulose zugesetzt werden können. Die Korrosionstestergebnisse sind jedoch insbesondere in Gegenwart von größeren Mengen 15 Wasser unzureichend.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, entsprechende Gefrierschutzmittelkonzentrate bereitzustellen, welche die Nachteile des Standes der Technik nicht mehr aufweisen.

Über den Einsatz von Carbonsäureamiden oder Sulfonsäureamiden als Korrosionsinhibitoren ist bisher wenig bekannt. So beschreibt EP 320 281 A1 (8) die Verwendung von Anthranilsäureamid in synthetischen Schmierölen auf Esterbasis für Turbomotoren als Korrosions- 25 inhibitor.

Aus EP 341 536 B1 (9) ist die Verwendung von bestimmten aromatischen Sulfonamidocarbonsäuren als wasserlösliche Korrosionsinhibitoren für Reinigungsprozesse, Kühlwasser, Külschmierstoffe, 30 Hydraulikflüssigkeiten und andere funktionelle Lösungen und Emulsionen bekannt. Dadurch wird Korrosion an Eisen, Aluminium, Zink, Kupfer und deren Legierungen unterbunden.

Der Einsatz von Amiden als Korrosionsinhibitoren in Gefrierschutzmittelkonzentraten auf Basis von Alkylenglykolen, Glycerin oder deren Derivaten ist bisher nicht bekannt.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß Carbonsäure- und Sulfonsäureamide gut wirksame Korrosionsinhibitoren für Magnesium 40 und Magnesiumlegierungen in Külerschutzmitteln, welche auf derartigen Gefrierschutzmittelkonzentraten basieren, darstellen.

Demgemäß wurden Gefrierschutzmittelkonzentrate auf Basis von Alkylenglykolen, Glycerin oder deren Derivaten gefunden, welche

- a) 0,05 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Konzentrates, eines oder mehrerer Carbonsäureamide und/oder Sulfon-
- se
- säureamide

5 enthalten.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Komponente a) aus einem oder mehreren aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen oder heteroaromatischen Carbonsäureamiden und/oder Sulfon-
10 säureamiden mit jeweils 2 bis 16 C-Atomen, vorzugsweise mit je-
weils 3 bis 12 C-Atomen, gebildet.

Die Amide können gegebenenfalls am Stickstoffatom der Amidgruppe alkylsubstituiert sein, beispielsweise durch eine C₁-C₄-Alkyl-
15 gruppe. Aromatische oder heteroaromatische Grundgerüste des Mole-
küls können selbstverständlich auch Alkylgruppen tragen. Im Mole-
kül können eine oder mehrere, vorzugsweise eine oder zwei Amid-
gruppen vorliegen. Die Amide können zusätzliche funktionelle
Gruppen, vorzugsweise C₁-C₄-Alkoxy, Amino, Chlor, Fluor, Hydroxy
20 und/oder Acetyl, tragen, insbesondere finden sich solche funk-
tionelle Gruppen als Substituenten an vorhandenen aromatischen oder
heteroaromatischen Ringen.

Typische Beispiele für derartige Carbonsäure- und Sulfonsäurea-
25 mide sind nachfolgend aufgeführt.

- aromatische Carbonsäureamide:
- | | |
|----|--------------------------------------|
| | Benzamid |
| | 2-Methylbenzamid |
| 30 | 3-Methylbenzamid |
| | 4-Methylbenzamid |
| | 2,4-Dimethylbenzamid |
| | 4-tert.-Butylbenzamid |
| | 3-Methoxybenzamid |
| 35 | 4-Methoxybenzamid |
| | 2-Aminobenzamid (Anthranilsäureamid) |
| | 3-Aminobenzamid |
| | 4-Aminobenzamid |
| | 3-Amino-4-methylbenzamid |
| 40 | 2-Chlorbenzamid |
| | 3-Chlorbenzamid |
| | 4-Chlorbenzamid |
| | 2-Fluorbenzamid |
| | 3-Fluorbenzamid |
| 45 | 4-Fluorbenzamid |

- 2,6-Difluorbenzamid
- 4-Hydroxybenzamid
- 2-Hydroxybenzamid (Salicylsäureamid)
- Phthalsäurediamid
- 5 Terephthalsäurediamid
- heteroaromatische Carbonsäureamide:
Nicotinsäureamid (Pyridin-3-carbonsäureamid)
Picolinsäureamid (Pyridin-2-carbonsäureamid)
- 10 • aliphatische Carbonsäureamide:
Bernsteinsäurediamid
Adipinsäurediamid
Propionsäureamid
- 15 Hexansäureamid
- cycloaliphatische Carbonsäureamide mit der Amidgruppierung als Bestandteil des Ringes:
- 20 2-Pyrrolidon
N-Methyl-2-pyrrolidon
2-Piperidon
 ϵ -Caprolactam
- 25 • aromatische Sulfonsäureamide:
Benzolsulfonsäureamid
o-Toluolsulfonsäureamid
m-Toluolsulfonsäureamid
p-Toluolsulfonsäureamid
- 30 4-tert.-Butylbenzolsulfonsäureamid
4-Fluorbénzolsulfonsäureamid
4-Hydroxybenzolsulfonsäureamid
2-Aminobenzolsulfonsäureamid
- 35 3-Aminobenzolsulfonsäureamid
4-Aminobenzolsulfonsäureamid
4-Acetylbenzolsulfonsäureamid

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Gefrierschutzmittelkonzentrate zusätzlich nachfolgend aufgeführte nichtionische Verbindungen

- b) 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Konzentrates, eines oder mehrerer aliphatischer, cycloaliphatischer oder aromatischer Amine mit 2 bis 15 C-Atomen, welche zusätzlich Ethersauerstoffatome oder Hydroxylgruppen enthalten können, und/oder

- c) 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Konzentrats, eines oder mehrerer ein- oder zweikerniger ungesättigter oder teilungesättigter Heterocyclen mit 4 bis 10 C-Atomen, welche benzanelliert sein und zusätzliche funktionelle Gruppen tragen können, und/oder
- 5 d) 0,05 bis 5 Gew.-% eines oder mehrerer Tetra-(C₁-C₈-alkoxy)-silane (Orthokieselsäure-tetra-C₁-C₈-alkylester), bezogen auf die Gesamtmenge des Konzentrats.

10 Als aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Amine b) mit 2 bis 15, vorzugsweise 4 bis 8 C-Atomen, welche zusätzlich Ethersauerstoffatome oder Hydroxylgruppen enthalten können, kommen beispielsweise Ethylamin, Propylamin, Isopropylamin, n-Butylamin, 15 Isobutylamin, sec.-Butylamin, tert.-Butylamin, n-Pentylamin, n-Hexylamin, n-Heptylamin, n-Octylamin, Isononylamin, Di-n-propylamin, Diisopropylamin, Di-n-butylamin, Mono-, Di- und Triethanolamin, Piperidin, Morpholin, Anilin oder Benzylamin in Frage.
 Aliphatische und cycloaliphatische Amine b) sind in der Regel ge-
 20 sättigt.

Bei den Heterocyclen c) handelt es sich beispielsweise um einkernige fünf- oder sechsgliedrige Systeme mit 1, 2 oder 3 Stickstoffatomen oder mit einem Stickstoffatom und einem Schwefelatom,
 25 welche benzanelliert sein können. Es können auch zweikernige Systeme aus fünf- und/oder sechsgliedrigen Teirlingen mit typischerweise 2, 3, oder 4 Stickstoffatomen eingesetzt werden. Die Heterocyclen c) können zusätzlich funktionelle Gruppen, vorzugsweise C₁-C₄-Alkoxy, Amino und/oder Mercapto, tragen. Das heterocycliche Grundgerüst kann selbstverständlich auch Alkylgruppen.
 30 tragen.

Typische Beispiele für Heterocyclen c) sind Benztriazol, Tolu-triazol, hydriertes Tolutriazol, 1H-1,2,4-Triazol, Benzimidazol, 35 Benzthiazol, Adenin, Purin, 6-Methoxypurin, Indol, Isoindol, Iso-indolin, Pyridin, Pyrimidin, 3,4-Diaminopyridin, 2-Aminopyrimidin und 2-Mercaptopyrimidin.

Für die Tetra-(C₁-C₈-alkoxy)-silane d) kommen beispielsweise Tetramethoxysilan, Tetraethoxysilan, Tetra-n-propoxysilan oder Tetra-n-butoxysilan in Frage.

Weiterhin können die erfundungsgemäßen Gefrierschutzmittelkonzentrate zusätzlich eine oder mehrere der nachfolgend aufgeführten 45 Verbindungen enthalten

- e) 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Konzentrates, einer oder mehrerer aliphatischer oder aromatischer Monocarbonsäuren mit jeweils 3 bis 16 C-Atomen in Form deren Alkalimetall-, Ammonium- oder substituierten Ammoniumsalze und/oder
- f) 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Konzentrates, einer oder mehrerer aliphatischer oder aromatischer Dicarbonsäuren mit jeweils 4 bis 20 C-Atomen in Form deren Alkalimetall-, Ammonium- oder substituierten Ammoniumsalze und/oder
- g) eines oder mehrerer Alkalimetallborate, Alkalimetallphosphate, Alkalimetallsilikate, Alkalimetallnitrite, Alkali- oder Erdalkalimetallnitrate, Molybdate oder Alkali- oder Erdalkalimetallfluoride in Mengen von jeweils bis zu 1 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Konzentrates und/oder
- h) bis zu 1 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Konzentrates, eines oder mehrerer Hartwasserstabilisatoren auf Basis von Polyacrylsäure, Polymaleinsäure, Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymeren, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylimidazol, Vinylpyrrolidon-Vinylimidazol-Copolymeren und/oder Copolymeren aus ungesättigten Carbonsäuren und Olefinen.

25

Bei den Verbindungen der Gruppen e), f) und g) handelt es sich um zusätzliche Korrosionsinhibitoren.

Als derartige lineare, verzweigtkettige oder cyclische aliphatische Monocarbonsäuren e) kommen beispielsweise Propionsäure, Pentansäure, Hexansäure, Cyclohexylessigsäure, Octansäure, 2-Ethylhexansäure, Nonansäure, Isononansäure, Decansäure, Undecansäure oder Dodecansäure in Betracht.

35 Als derartige aromatische Monocarbonsäure e) eignet sich insbesondere Benzoesäure, daneben kommen auch beispielsweise C₁-bis C₈-Alkylbenzoesäuren wie o-, m-, p-Methylbenzoesäure oder p-tert.-Butylbenzoesäure sowie hydroxylgruppenhaltige aromatische Monocarbonsäuren wie o-, m- oder p-Hydroxybenzoesäure, o-, m- oder 40 p-(Hydroxymethyl)benzoesäure oder Halogenbenzoesäuren wie o-, m- oder p-Fluorbenzoesäure in Betracht.

Typische Beispiele für derartige Dicarbonsäuren f) sind Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, 45 Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Undecandisäure, Dodecandi-

säure, Dicyclopentadiendicarbonsäure, Phthalsäure und Terephthal-

säure.

Alle genannten Carbonsäuren liegen als Alkalimetallsalze, vor al-

5 lem als Natrium- oder Kaliumsalze, oder als Ammoniumsalze oder substituierte Ammoniumsalze (Aminsalze) vor, z. B. mit Trialkylaminen oder Trialkanolaminen.

Typische Beispiele für unter g) genannte zusätzliche Korrosions-

10 inhibitoren sind Natriumtetraborat (Borax), Dinatriumhydrogenphosphat, Trinatriumphosphat, Natriummetasilikat, Natriumnitrit, Natriumnitrat, Magnesiumnitrat, Natriumfluorid, Kaliumfluorid, Magnesiumfluorid und Natriummolybdat.

15 Bei Mitverwendung von Alkalimetallsilikaten werden diese zweckmäßigerweise durch übliche Organosilicophosphonate oder Organosilicosulfonate in üblichen Mengen stabilisiert.

Zusätzlich zu den genannten Inhibitorkomponenten können bei-

20 spielsweise auch noch lösliche Salze des Magnesiums von organischen Säuren, z. B. Magnesiumbenzolsulfonat, Magnesiummethansulfonat, Magnesiumacetat oder Magnesiumpropionat, Hydrocarbazole oder quaternierte Imidazole, wie sie in der DE-A 196 05 509 beschrieben sind, in üblichen Mengen als weitere Inhibitoren eingesetzt werden.

Der pH-Wert der erfindungsgemäßen Gefrierschutzmittelkonzentrate liegt üblicherweise im Bereich von 4 bis 11, vorzugsweise 4 bis 10, insbesondere 4,5 bis 8,5. Dabei kann der gewünschte pH-Wert 30 gegebenenfalls auch durch Zugabe von Alkalimetallhydroxid, Ammoniak oder Aminen zur Formulierung eingestellt werden, festes Natrium- oder Kaliumhydroxid sowie wässrige Natron- oder Kalilauge sind hierfür besonders geeignet. Mitzuwendende Carbonsäuren werden zweckmäßigerweise gleich als entsprechende Alkalimetall-35 salze zugegeben, um automatisch im gewünschten pH-Bereich zu liegen; man kann die Carbonsäuren jedoch auch als freie Säuren zufügen und dann mit Alkalimetallhydroxid, Ammoniak oder Aminen neutralisieren und den gewünschten pH-Bereich einstellen.

40 Als flüssigalkolisches Gefrierpunktserniedrigungsmittel, welches normalerweise den Hauptbestandteil (in der Regel mindestens 75 Gew.-%, insbesondere mindestens 85 Gew.-%) der erfindungsgemäßen Gefrierschutzmittelkonzentrate ausmacht, eignen sich Alkylen-glykole und deren Derivate sowie Glycerin, insbesondere Propylen-45 glykol und vor allem Ethylenglykol. Daneben kommen jedoch auch noch höhere Glykole und Glykolether in Betracht, z. B. Diethylen-glykol, Dipropylenglykol sowie Monoether von Glykolen wie der Me-

thyl-, Ethyl-, Propyl- und Butylether von Ethylen glykol, Propylenglykol, Diethylen glykol und Dipropylenglykol. Es können auch Mischungen der genannten Glykole und Glykolether sowie Mischungen dieser Glykole mit Glycerin und gegebenenfalls diesen Glykolethern verwendet werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform basieren die erfindungsgemäßen Gefrierschutzmittelkonzentrate auf Ethylen glykol oder Propylenglykol oder Mischungen von Alkylenglykolen oder von Glycerin mit Ethylen glykol bzw. Propylenglykol, die jeweils mindestens 95 Gew.-% Ethylen glykol und/oder Propylenglykol und/oder Glycerin enthalten.

Als weitere übliche Hilfsmittel können die erfindungsgemäßen Gefrierschutzmittelkonzentrate in üblichen geringen Mengen noch Entschäumer (in der Regel in Mengen von 0,003 bis 0,008 Gew.-%), Farbstoffe sowie Bitterstoffe aus Gründen der Hygiene und der Sicherheit im Falle eines Verschlucks (z.B. vom Typ Denatoniumbenzoat) enthalten.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind auch gebrauchsfertige wässrige Kühlmittelzusammensetzungen mit einem erniedrigten Gefrierpunkt, insbesondere für den Kühlerschutz im Automobilbereich, welche Wasser und 10 bis 90 Gew.-%, insbesondere 20 bis 60 Gew.-% der erfindungsgemäßen Gefrierschutzmittelkonzentrate umfassen.

Die erfindungsgemäßen Gefrierschutzmittelkonzentrate zeichnen sich vor allem durch eine effektivere Korrosionsinhibierung bei Magnesium und Magnesiumlegierungen gegenüber den Mitteln des Standes der Technik aus.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie jedoch zu beschränken.

35

Beispiele

Aus erfindungsgemäßen Gefrierschutzmittelkonzentraten wurden die in der Tabelle 1 aufgeführten wässrigen Kühlmittelzusammensetzungen hergestellt, wobei sich die Gefrierschutzmittelkonzentrate zum Beispiel einfach dadurch erhalten lassen, daß man die Komponenten in Monoethylenglykol löst. Daraus lassen sich die wässrigen Kühlmittelzusammensetzungen durch einfaches Verdünnen mit Wasser herstellen.

45

10

Die Prüfung dieser wäßrigen Kühlmittelzusammensetzungen erfolgte direkt ohne weitere Verdünnung im Statischen Heißflächentest ASTM D 4340 unter Verwendung eines Magnesium-Probenkörpers der Legierung AZ91 HP bzw. an einem Gußaluminium-Probenkörper der Legierung GAlSi6Cu4. Anstelle von konzentrierter Salpetersäure wurde zur Reinigung des Magnesium-Probenkörpers nach dem Test die für dieses Metall besser geeignete Chromsäure verwendet.

Die Ergebnisse sind der Tabelle 2 zu entnehmen. Sie zeigen, daß mit den erfindungsgemäßen Kühlmittelzusammensetzungen ein deutlich besserer Korrosionsschutz bei Magnesium als mit aus dem Stand der Technik bekannten Mitteln [Kaliumfluorid enthaltende Formulierung (Beispiel 14); Glysantin® G 30 (Handelsprodukt der BASF Aktiengesellschaft auf Basis üblicher "Organic Acid Technology")] erzielt wird und gleichzeitig ein guter Korrosionsschutz bei Aluminium vorliegt. Die Gewichtszunahme bei Aluminium beim erfindungsgemäßen Beispiel 11 weist hier auf die Ausbildung einer stabilen Schutzschicht hin.

20

25

30

35

40

45

Tabelle 1: Erfindungsgemäße wässrige Kühlmittelzusammensetzungen

Komponenten [Gew.-%]	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4	Beispiel 5	Beispiel 6	Beispiel 7
Monoethylenglykol	69	69	69	69	69	69	69
Adipinsäurediamid	1						
Benzamid		1					
Anthraniilsäureamid			1				
3-Aminobenzamid				1			
4-Aminobenzamid					1		
N-Methyl-2-pyrrolidon						1	
Picolinsäureamid							1
Nicotinsäureamid							
Benzolsulfonamid							
o-Toluolsulfonamid							
p-Toluolsulfonamid							
2-Aminobenzolsulfonamid							
Kaliumfluorid							
Triethanolamin							
Tolutriazol							
1H-1,2,4-Triazol							
Salicylsäureamid							
Destilliertes Wasser	30	30	30	30	30	30	30

Tabelle 1 Forts.

Komponenten [Gew.-%]	Bei-spiel 8	Bei-spiel 9	Bei-spiel 10	Bei-spiel 11	Bei-spiel 12	Bei-spiel 13 (Ver-gleich)	Bei-spiel 14	Bei-spiel 15	Bei-spiel 16	Bei-spiel 17
Monoethylenglykol	69	69	69	69	69	69	69	68	68	69
Adipinsäurediamid										
Benzamid										
Anthraniilsäureamid										
3-Aminobenzamid										
4-Aminobenzamid										
N-Methyl-2-pyrrolidon										
Picolinsäureamid	1	1	1	1	1					
Nicotinsäureamid										
Benzolsulfonamid										
O-Toluolsulfonamid										
P-Toluolsulfonamid										
2-Aminobenzolsulfonamid										
Kaliumfluorid										
Triethanolamin										
Tolutriazol										
1H-1,2,4-Triazol										
Salicylsäureamid										
Destilliertes Wasser	30	30	30	30	30	30	30	30	30	1

Tabelle 2: Ergebnisse im Statischen Heißflächentest gemäß ASTM D 4340

Korrosionsrate [mg / cm ² /Woche]	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4	Beispiel 5	Beispiel 6	Beispiel 7	Beispiel 8
Mg AZ91 HP	-2,61	-4,52	-5,43	-2,14	-2,27	-3,87	-4,31	-3,02
GA1Si6Cu4	---	-1,09	---	---	---	---	---	---

Tabelle 2 Forts.

Korrosionsrate [mg / cm ² /Woche]	Bei- spiel 9	Bei- spiel 10	Bei- spiel 11	Bei- spiel 12	Bei- spiel 13 (Ver- gleich)	Bei- spiel 14	Bei- spiel 15	Bei- spiel 16	Bei- spiel 17	Glyasantin® G 30 (70%-ig in H ₂ O) (Vergleich)
Mg AZ91 HP	-0,77	-2,37	-1,97	-2,77	-12,42	-3,84	-0,66	-2,12	-3,00	-21,98
GA1Si6Cu4	---	---	+0,33	---	---	---	+0,34	+0,29	---	---

Patentansprüche

1. Gefrierschutzmittelkonzentrate auf Basis von Alkylenglykolen
 5 oder deren Derivaten oder von Glycerin, enthaltend
 - a) 0,05 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Konzentrates, eines oder mehrerer Carbonsäureamide und/oder Sulfonsäureamide.
- 10 2. Gefrierschutzmittelkonzentrate nach Anspruch 1, bei denen die Komponente a) aus einem oder mehreren aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen oder heteroaromatischen Carbonsäureamiden und/oder Sulfonsäureamiden mit jeweils 2 bis 16 C-Atomen, vorzugsweise mit jeweils 3 bis 12 C-Atomen, gebildet wird.
- 15 3. Gefrierschutzmittelkonzentrate nach den Ansprüchen 1 bis 2, enthaltend zusätzlich nachfolgend aufgeführte nichtionische Verbindungen
 - 20 b) 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Konzentrates, eines oder mehrerer aliphatischer, cycloaliphatischer oder aromatischer Amine mit 2 bis 15 C-Atomen, welche zusätzlich Ethersauerstoffatome oder Hydroxylgruppen enthalten können, und/oder
 - c) 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Konzentrates, eines oder mehrerer ein- oder zweikerniger ungesättigter oder teilungesättigter Heterocyclen mit 4 bis 30 10 C-Atomen, welche benzanelliert sein und zusätzliche funktionelle Gruppen tragen können, und/oder
 - d) 0,05 bis 5 Gew.-% eines oder mehrerer Tetra-(C₁-C₈-alkoxy)-silane (Orthokieselsäure-tetra-C₁-C₈-alkylester), bezogen auf die Gesamtmenge des Konzentrates.
- 40 4. Gefrierschutzmittelkonzentrate nach den Ansprüchen 1 bis 3, enthaltend zusätzlich nachfolgend aufgeführte Verbindungen
 - e) 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Konzentrates, einer oder mehrerer aliphatischer, cycloaliphatischer oder aromatischer Monocarbonsäuren mit jeweils 3 bis 16 C-Atomen in Form deren Alkalimetall-, Ammonium- oder substituierten Ammoniumsalze und/oder

15

- 5 f) 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Konzentrates, einer oder mehrerer aliphatischer oder aromatischer Dicarbonsäuren mit jeweils 3 bis 20 C-Atomen in Form deren Alkalimetall-, Ammonium- oder substituierten Ammoniumsalze und/oder
- 10 g) eines oder mehrerer Alkalimetallborate, Alkalimetallphosphate, Alkalimetallsilikate, Alkalimetallnitrite, Alkali- oder Erdalkalimetallnitrate, Molybdate oder Alkali- oder Erdalkalimetallfluoride in Mengen von jeweils bis zu 1 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Konzentrates und/oder
- 15 h) bis zu 1 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Konzentrates, eines oder mehrerer Hartwasserstabilisatoren auf Basis von Polyacrylsäure, Polymaleinsäure, Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymeren, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylimidazol, Vinylpyrrolidon-Vinylimidazol-Copolymeren und/oder Copolymeren aus ungesättigten Carbonsäuren und Olefinen.
- 20 5. Gefrierschutzmittelkonzentrate nach den Ansprüchen 1 bis 4 mit einem pH-Wert im Bereich von 4 bis 11.
- 25 6. Gefrierschutzmittelkonzentrate nach den Ansprüchen 1 bis 5 auf der Basis von Ethylenglykol oder Propylenglykol oder Mischungen von Alkylenglykolen oder von Glycerin mit Ethylen glykol bzw. Propylenglykol, die jeweils mindestens 95 Gew.-% Ethylenglykol und/oder Propylenglykol und/oder Glycerin enthalten.
- 30 7. Gebrauchsfertige wäßrige Kühlmittelzusammensetzungen mit einem erniedrigten Gefrierpunkt, welche Wasser und 10 bis 90 Gew.-% eines Gefrierschutzmittelkonzentrates gemäß den Ansprüchen 1 bis 6 umfassen.
- 35 8. Verwendung von Gefrierschutzmittelkonzentraten gemäß den Ansprüchen 1 bis 6 zur Herstellung von wäßrigen Kühlmittelzusammensetzungen für Magnesium und/oder Aluminium enthaltende Verbrennungsmotoren.

40

45

16

Gefrierschutzmittelkonzentrate auf Basis von Amiden und diese umfassende Kühlmittelzusammensetzungen zum Schutz von Magnesium und
5 Magnesiumlegierungen

Zusammenfassung

Gefrierschutzmittelkonzentrate auf Basis von Alkylenglykolen oder
10 deren Derivaten oder von Glycerin, enthaltend 0,05 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Konzentrates, eines oder mehrerer Carbonsäureamide und/oder Sulfonsäureamide.

15

20

25

30

35

40

45

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C09K5/20 C23F11/14 C23F11/16		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C09K C23F		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 362 910 A (FERDINAND ORDELT HERMANN EMIL ET AL) 9 January 1968 (1968-01-09) the whole document ---	1-8
X	EP 0 048 429 A (HOECHST AG) 31 March 1982 (1982-03-31) the whole document ---	1-8
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 197925 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D13, AN 1979-46540B XP002184193 & JP 54 059655 A (ASAHI GLASS CO LTD), 14 May 1979 (1979-05-14) abstract ---	1,2,5,6 -/-
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
<p>* Special categories of cited documents :</p> <p>'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>'E' earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>'L' document which may throw doubts on priority, claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>'T' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>'X' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>'Y' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>'&' document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
28 November 2001	11/12/2001	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Puetz, C	

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 86 00917 A (KOMAROMI KOEOLAJIPARI VALLALAT) 13 February 1986 (1986-02-13) claims 1,4 ---	1,6
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 200023 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A97, AN 2000-268329 XP002184194 & RU 2 125 074 C (GELIS INT STOCK CO), 20 January 1999 (1999-01-20) abstract ---	1,3,4,6
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199732 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E19, AN 1997-349462 XP002184195 & SU 1 549 048 A (AS USSR PHYS CHEM INST), 10 December 1996 (1996-12-10) abstract ---	1,3,4, 6-8

Information on patent family members

PCI/EP 01/08108

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 3362910	A	09-01-1968		BE 660075 A CH 479686 A DK 119927 B FR 1424867 A GB 1061671 A NL 6501657 A SE 326340 B	23-08-1965 15-10-1969 15-03-1971 31-03-1966 15-03-1967 23-08-1965 20-07-1970
EP 0048429	A	31-03-1982		DE 3035327 A1 AT 8794 T DE 3165246 D1 EP 0048429 A1 US 4404113 A	06-05-1982 15-08-1984 06-09-1984 31-03-1982 13-09-1983
JP 54059655	A	14-05-1979		JP 1342911 C JP 61010038 B	14-10-1986 27-03-1986
WO 8600917	A	13-02-1986		DE 3590348 T WO 8600917 A1 SU 1639433 A3 US 4689165 A	26-06-1986 13-02-1986 30-03-1991 25-08-1987
RU 2125074	C	20-01-1999	RU	2125074 C1	20-01-1999
SU 1549048	A	10-12-1996	SU	1549048 A1	10-12-1996

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C09K5/20 C23F11/14 C23F11/16														
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK														
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C09K C23F														
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen														
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, PAJ														
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th>Kategorie*</th> <th>Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile</th> <th>Betr. Anspruch Nr.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>US 3 362 910 A (FERDINAND ORDELT HERMANN EMIL ET AL) 9. Januar 1968 (1968-01-09) das ganze Dokument</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>EP 0 048 429 A (HOECHST AG) 31. März 1982 (1982-03-31) das ganze Dokument</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>DATABASE WPI Section Ch, Week 197925 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D13, AN 1979-46540B XP002184193 & JP 54 059655 A (ASAHI GLASS CO LTD), 14. Mai 1979 (1979-05-14) Zusammenfassung ----</td> <td>1,2,5,6 -/-</td> </tr> </tbody> </table>			Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.	X	US 3 362 910 A (FERDINAND ORDELT HERMANN EMIL ET AL) 9. Januar 1968 (1968-01-09) das ganze Dokument	1-8	X	EP 0 048 429 A (HOECHST AG) 31. März 1982 (1982-03-31) das ganze Dokument	1-8	X	DATABASE WPI Section Ch, Week 197925 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D13, AN 1979-46540B XP002184193 & JP 54 059655 A (ASAHI GLASS CO LTD), 14. Mai 1979 (1979-05-14) Zusammenfassung ----	1,2,5,6 -/-
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.												
X	US 3 362 910 A (FERDINAND ORDELT HERMANN EMIL ET AL) 9. Januar 1968 (1968-01-09) das ganze Dokument	1-8												
X	EP 0 048 429 A (HOECHST AG) 31. März 1982 (1982-03-31) das ganze Dokument	1-8												
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 197925 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D13, AN 1979-46540B XP002184193 & JP 54 059655 A (ASAHI GLASS CO LTD), 14. Mai 1979 (1979-05-14) Zusammenfassung ----	1,2,5,6 -/-												
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen		<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie												
<ul style="list-style-type: none"> * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchebericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist <ul style="list-style-type: none"> *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist 														
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Rechercheberichts												
28. November 2001		11/12/2001												
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Puetz, C												

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 86 00917 A (KOMAROMI KOEOLAJIPARI VALLALAT) 13. Februar 1986 (1986-02-13) Ansprüche 1,4	1,6
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 200023 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A97, AN 2000-268329 XP002184194 & RU 2 125 074 C (GELIS INT STOCK CO), 20. Januar 1999 (1999-01-20) Zusammenfassung	1,3,4,6
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199732 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E19, AN 1997-349462 XP002184195 & SU 1 549 048 A (AS USSR PHYS CHEM INST), 10. Dezember 1996 (1996-12-10) Zusammenfassung	1,3,4, 6-8

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3362910	A	09-01-1968	BE CH DK FR GB NL SE	660075 A 479686 A 119927 B 1424867 A 1061671 A 6501657 A 326340 B	23-08-1965 15-10-1969 15-03-1971 31-03-1966 15-03-1967 23-08-1965 20-07-1970
EP 0048429	A	31-03-1982	DE AT DE EP US	3035327 A1 8794 T 3165246 D1 0048429 A1 4404113 A	06-05-1982 15-08-1984 06-09-1984 31-03-1982 13-09-1983
JP 54059655	A	14-05-1979	JP JP	1342911 C 61010038 B	14-10-1986 27-03-1986
WO 8600917	A	13-02-1986	DE WO SU US	3590348 T 8600917 A1 1639433 A3 4689165 A	26-06-1986 13-02-1986 30-03-1991 25-08-1987
RU 2125074	C	20-01-1999	RU	2125074 C1	20-01-1999
SU 1549048	A	10-12-1996	SU	1549048 A1	10-12-1996